

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-002268

(43)Date of publication of application : 08.01.1993

(51)Int.Cl. G03F 7/075
G03F 7/039
G03F 7/095
G03F 7/26
H01L 21/027

(21)Application number : 03-178772 (71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

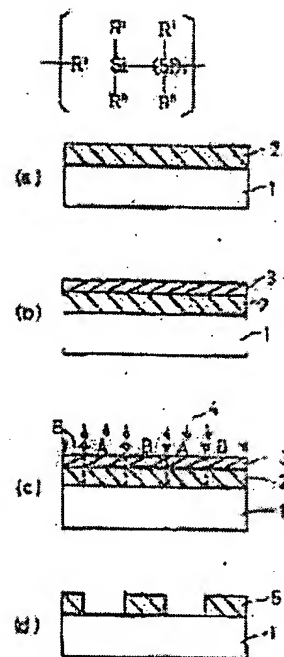
(22)Date of filing : 24.06.1991 (72)Inventor : ISHIKAWA MITSUO
WATANABE SATOSHI
ISHIHARA TOSHINOBU
ITO KENICHI

(54) PHOTODECOLORING MATERIAL AND METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN USING SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a resist pattern of high contrast, high resolution, and high accuracy without decreasing the throughput during exposure and development to form a super-fine resist pattern by forming a photodecoloring layer with using a photodecoloring material for lithography.

CONSTITUTION: A photodecoloring layer 3 is formed on a resist layer 2 having a certain contrast threshold for light of 200-300nm wavelength light. The photodecoloring layer 3 consists of a photodecoloring material containing an organopolysilane having the repeating unit expressed by formula I. A resist pattern 5 is formed by selectively exposing the photodecoloring layer. (R1 is a bivalent org. group, R2, R3, R4, and R5 are methyl group, ethyl group, propyl group, or phenyl group, and n is an integer from 1 to 5.)



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.10.1996

BEST AVAILABLE COPY

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2841938

[Date of registration]

23.10.1998

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-2268

(43) 公開日 平成5年(1993)1月8日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/075	5 1 1	7124-2H	
	7/039	5 0 1	7124-2H	
	7/095	5 0 1	7124-2H	
	7/26	5 1 2	7124-2H	
		7352-4M		
			H 0 1 L 21/30	3 0 1 R
審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平3-178772

(22) 出願日 平成3年(1991)6月24日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 石川 満夫

広島県広島市東区牛田新町4丁目12-1-404

(72) 発明者 渡辺 聡

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
内

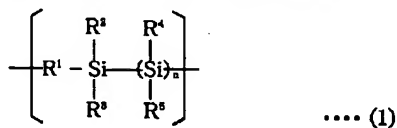
(74) 代理人 弁理士 小島 隆司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光脱色性材料及びこれを用いたレジストパターンの形成方法

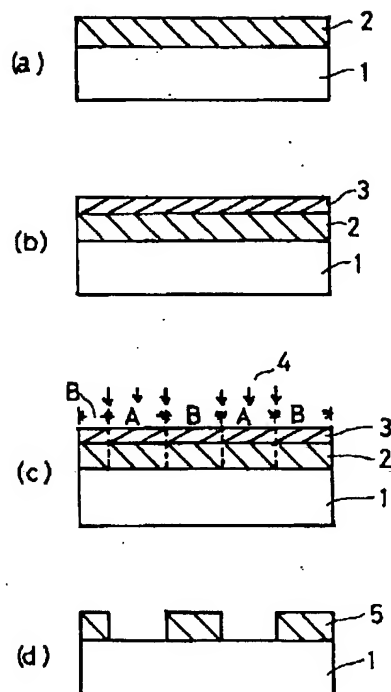
(57) 【要約】

【構成】 波長200～300nmの光に対して所定レベルのコントラスト閾値を示すホトレジスト層2の上層として、下記一般式(1)で表される繰り返し単位からなるオルガノポリシランを含有する光脱色性材料で光脱色性層3を形成し、該光脱色性層を選択的に露光することによりレジストパターン5を形成する。



(R¹は2価の有機基。R², R³, R⁴及びR⁵はメチル基、エチル基、プロピル基もしくはフェニル基のいずれかの基、nは1～5の整数)

【効果】 リソグラフィーにおいて上記光脱色性材料を用いて光脱色性層を形成することにより、超微細なレジストパターン形成時の露光、現像に際して、スループットの低下がほとんどなく、高コントラスト、高解像度、高精度のレジストパターンを形成できる。



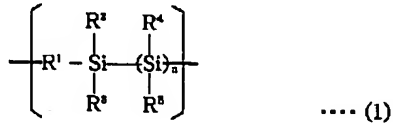
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される繰り返し単位からなるオルガノポリシランを含有することを特徴とする光脱色性材料。

【化1】



(式中、R¹は2価の有機基、R²、R³、R⁴及びR⁵は同一又は異なり、メチル基、エチル基、プロピル基もしくはフェニル基のいずれかの基、nは1～5の整数を表す。)

【請求項2】 波長200～300nmの光に対して所定レベルのコントラスト閾値を示すホトレジスト層の上層として請求項1の光脱色性材料からなる光脱色性層を形成し、該光脱色性層を選択的に露光することを特徴とするレジストパターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、例えば半導体集積回路の製造における写真食刻工程用のマスクのように被写体の像のコントラストを増強させるための光脱色性材料及びこれを用いてレジストパターンを形成する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、半導体集積回路の高集積化、高密度化はリソグラフィ技術の進歩により増大し、リソグラフィにより形成される回路の最小線幅も約0.4μmまで細くすることができるようになった。このような細い加工線幅を得るには、高開口レンズ(高NA)を有する装置を用いた縮小投影法により紫外線露光する方法、基板上に直接描画する電子ビーム露光法、X線を用いたプロキシミティー露光法を採用することができ、これらの方法のうちで、スルーホットを犠牲にすることなくレジストパターンを形成するためには縮小投影法により紫外線露光する方法が最良である。

【0003】 リソグラフィ技術において、ホトレジストを所望のパターン形状に露光し、現像してできるレジスト像は露光像のコントラストが大きいほど垂直に近い壁を持つ形状になるが、非常に高い空間周波数での露光を行う場合、露光像のコントラストが低下し、鮮明なレジスト像を得ることができなくなる。

【0004】 そこで、解像度及びパターン形状の改善を図る方法として、波長300～450nmの光に対して吸収極大を持つコントラスト増強用の光脱色性層(特公昭62-40697、特開昭62-234148号公報参照)を用いたレジストパターン形成方法が提案されて

いる。また、解像度を向上させるため、ステッパの使用する光の波長は436nm(g線)、365nm(i線)、248nm(KrFエキシマレーザー)と短波長化が進んでいるが、この短波長化により解像度は向上するものの、焦点深度を深くとることができず、従って超微細なレジストパターンを形成することが困難であるという問題点がある。

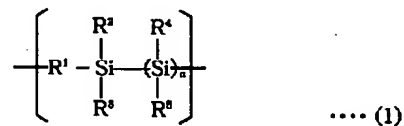
【0005】 本発明は上記事情に鑑みなされもので、超微細なレジストパターンを形成することが可能となるコントラスト増強用の光脱色性材料及びこれを用いたレジストパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段及び作用】 本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、波長200～300nmの光に対して光脱色性を有し、非脱色状態における吸光係数と分子量との比が10リットル/g・cmより大きく、かつ非脱色状態における吸光係数と脱色状態における吸光係数との比が5より大きい物質のうち、分子中に-Si-(Si)-で示される結合を有するオルガノポリシラン、より具体的には下記一般式(1)で表される繰り返し単位からなるオルガノポリシランを含有する材料がコントラスト増強用の光脱色性層を形成するための材料として適していることを見出した。即ち、波長200～300nmの光に対して所定レベルのコントラスト閾値をもつホトレジスト層の上に上記材料からなる光脱色性層を形成し、露光を行った場合、焦点深度を深くとることができるので超微細なレジストパターンを形成することができ、かつ解像度に優れていることを見出し、本発明をなすに至った。

【0007】

【化2】



(式中、R¹は2価の有機基、R²、R³、R⁴及びR⁵は同一又は異なり、メチル基、エチル基、プロピル基もしくはフェニル基のいずれかの基、nは1～5の整数を表す。) 従って、本発明は上記一般式(1)で表わされる繰り返し単位からなるオルガノポリシランを含有することを特徴とする光脱色性材料、及び、波長200～300nmの光に対して所定レベルのコントラスト閾値を示すホトレジスト層の上層として上記の光脱色性材料からなる光脱色性層を形成し、該光脱色性層を選択的に露光することを特徴とするレジストパターンの形成方法を提供する。

【0008】 以下、本発明を更に詳しく説明すると、本発明の光脱色性材料は、上記一般式(1)で表される繰り返し単位からなるオルガノポリシランを含有するもの

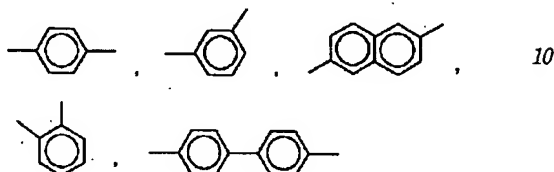
である。

【0009】ここで、 R^1 は2価の有機基であり、具体的には次のものが例示されるが、これらに制限されるものではない。

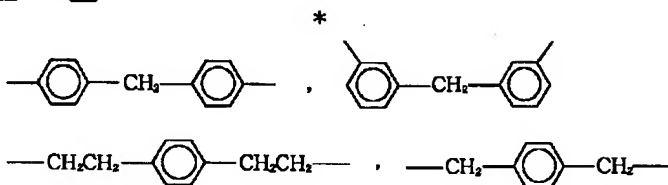
(1) 下記式で示される芳香環構造のみを有する2価の有機基。

【0010】

【化3】



10

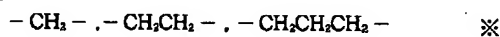


*

(3) 下記式で示されるアルキレン基。

【0012】

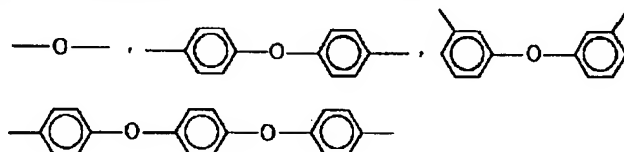
【化5】



※ (4) 下記式で示されるヘテロ原子もしくはヘテロ原子を含む2価の有機基。

【0013】

【化6】



【0014】また、 R^2 , R^3 , R^4 , R^5 はメチル基、エチル基、プロピル基又はフェニル基を表し、これらは互いに同一であっても異なってもよいが、高分子材料の溶解性の観点からは、例えば R^2 , R^4 がメチル基で、 R^3 , R^5 がフェニル基というように2種類以上の基の組み合わせであることが好ましい。また、 n は1~5の整数であるが、特に1であることが好ましい。

【0015】また、このオルガノポリシランは非脱色状態における吸光係数と分子量との比が10リットル/g・cmより大きく、かつ非脱色状態における吸光係数と脱色状態における吸光係数との比が5より大きいものであるが、非脱色状態における吸光係数と分子量との比は100以上、非脱色状態における吸光係数と脱色状態における吸光係数との比は30以上であることが好ましい。なお、このオルガノポリシランの分子量は1~500, 000, 特に20, 000~100, 000であることが好ましい。

【0016】本発明の光脱色性材料は上記オルガノポリシランを単独で用いてもよく、上記オルガノポリシランと結合剤とを有機溶媒に溶解して混合し、回転注型可能

な光脱色性材料として用いることもできる。この混合物は、(A)有機溶剤100部(重量部、以下同じ)、(B)不活性有機重合体結合剤0~30部、好ましくは0~15部、及び、(C)上記オルガノポリシラン1~30部、好ましくは1~15部を混合したものが好適である。

【0017】ここで、(A)成分の溶剤としては、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、芳香族炭化水素とシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素との混合物、芳香族炭化水素とプロパノール、ブタノール等のアルコール類との混合物などが挙げられる。

【0018】(B)成分の結合剤としては、酢酸ビニルの単重合体又は共重合体もしくはそれらの部分ケン化物、スチレン又はその誘導体の共重合体、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステルの単重合体又は共重合体、炭化水素可溶性セルロースエーテル類やセルロースエステル類、ポリビニルピロリドン単重合体又は共重合体、トリオルガノシリル基を導入したポリビニルアルコールやプルラン類などが挙げられる。

【0019】上記(A), (B), (C)成分を混合す

5

る場合、(B)成分、(C)成分それぞれを(A)成分に溶解して溶液状態としたものを混合することが好ましい。

【0020】本発明の光脱色性材料を用いたレジストパターンを形成するには、図1及び図2に示すリソグラフィ工程により行うことができる。図1はホトレジスト層の上に光脱色性層を直接形成した例を示す。まず、ケイ素ウエハー等の基板1上にスピンコート等の方法でホトレジスト層2を形成し、このホトレジスト層2の上に本発明の光脱色性材料をスピンコート等の方法で塗布し

【0021】図2は光脱色性層をホトレジスト層から隔離するために両者の間にポリビニルアルコール等の中性物質からなる薄い介在層6を設けた例を示す。

【0022】図1及び図2に示した例においてはホトレジスト層2としてポジ型レジストを用いたのでB部分がレジストパターン5として残るが、ホトレジストとしては、波長200～300nmの光に対して所定レベルのコントラスト閾値を示すものであればポジ型、ネガ型のいずれも使用することができる。このようなホトレジストとして、具体的にはXP8843（シップレー製）などを挙げることができる。

【0023】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0024】【実施例1】光脱色性材料として分子量約30,000のポリ[p-(1,2-ジメチルジフェニルジシラニレン)フェニレン]及び分子量約1,600で水酸基含有量約5.4～6%のスチレン-アリルアルコール共重合体のそれぞれの5%エチルベンゼン溶液を混合した混合物を用い、図1に示すリソグラフィ工程に従ってレジストパターンを形成した。まず、ケイ素ウエハーからなる基板1の上にXP8843（ポジレジスト）をスピンコートしてレジスト層2を形成し（図1(a)）、次にレジスト層2上に上記光脱色性材料をスピンコートして光脱色性層3を形成し（図1(b)）、縮小投影法によりA部分に選択的に248nmの紫外線*

6

*4を露光し（図1(c)）、その後、光脱色性層3をキシレンを用いて除去し、アルカリ現像液を用いて現像を行い、レジストパターン5を形成した（図1(d)）。得られたレジストパターンはコントラストが増強された0.3μm解像のものであった。

【0025】【実施例2】実施例1においてポリ[p-(1,2-ジメチルジフェニルジシラニレン)フェニレン]の代わりに分子量10,000のポリ[p-(1,2-ジメチルジエチルジシラニレン)フェニレン]を用いた以外は実施例1と同様にしてエチルベンゼン溶液を調製し、実施例1と同様にしてレジストパターンを形成したところ、得られたレジストパターンはコントラストが増強された0.325μm解像のものであった。

【0026】【実施例3】光脱色性材料として分子量約30,000のポリ[p-(1,2-ジメチルジフェニルジシラニレン)フェニレン]及び分子量約3,000で成分比6:4のポリビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体のそれぞれの5%エチルベンゼン-1-ブタノール溶液（重量比1:1）の混合物を用い、介在層として分子量10,000のポリビニルアルコール5%水溶液を用い、図2に示すリソグラフィ工程に従ってレジストパターンを形成した。まず、ケイ素ウエハー等からなる基板1にXP8843（ポジレジスト）をスピンコートしてレジスト層2を形成し（図2(a)）、次に、レジスト層2上に介在層6としてBC-5（MicroS社製）をスピンコートし（図2(b)）、更にその上に上記光脱色性材料をスピンコートして光脱色性層7を形成し（図2(c)）、縮小投影法によりA部分に選択的に248nmの紫外線4を露光した（図2(d)）。その後、介在層6と光脱色性層7とを純水を用いて同時に除去し、アルカリ現像液を用いて現像を行い、レジストパターン5を形成した（図2(e)）。得られたレジストパターンはコントラストが増強された0.3μm解像のものであった。

【0027】【比較例】実施例1において、光脱色性層を用いない以外は実施例1と同様にしてレジストパターンを形成した。このレジストパターンと光脱色性層を用いた際に得られたレジストパターン（実施例1,2,3）の比較を表1に示す。

【0028】

【表1】

	レジストパターン
比較例	0.45μm解像
実施例1	0.3μm解像
実施例2	0.325μm解像
実施例3	0.3μm解像

【0029】

50 【発明の効果】以上説明したように、リソグラフィに

7

において本発明の光脱色性材料を用いて光脱色性層を形成することにより、超微細なレジストパターン形成時の露光、現像に際して、スループットの低下がほとんどなく、高コントラスト、高解像度、高精度のレジストパターンを形成することができ、従って半導体素子の微細化が進み、かつ歩留まりが向上し、工業的に有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光脱色性材料を用いたリソグラフィ工程の一例を示す工程図である。

【図2】本発明の光脱色性材料を用いたリソグラフィ工程の他の例を示す工程図である。

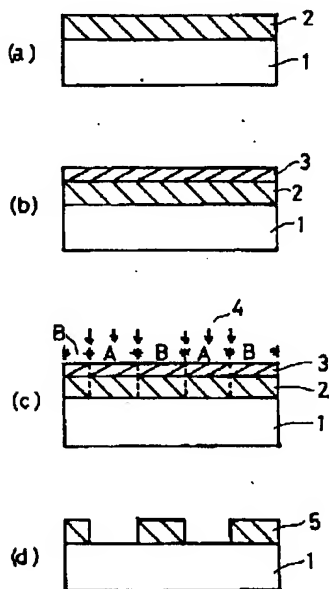
8

工程の他の例を示す工程図である。

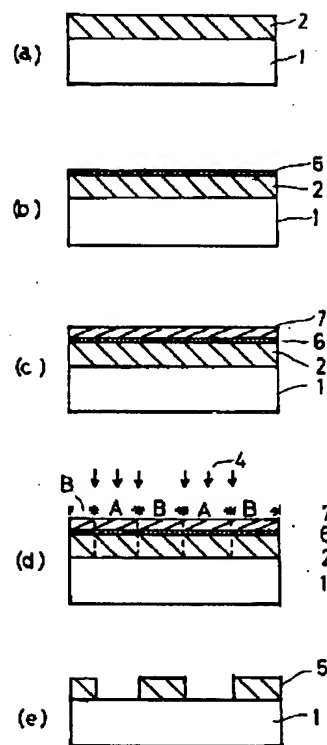
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 ホトレジスト層
- 3 光脱色性層
- 4 紫外線
- 5 レジストパターン
- 6 介在層
- 7 光脱色性層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

H01L 21/027

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 石原 俊信

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
内

(72) 発明者 伊藤 健一

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
内